

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290466

(P2000-290466A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

キーワード* (参考)

C 0 8 L 57/00

C 0 8 L 57/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/08

C 0 8 K 3/08

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

53/02

53/02

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-95712

(22) 出願日 平成11年4月2日 (1999. 4. 2)

(71) 出願人 596154239

カネボウ合繊株式会社

大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区臨浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 西川 哲生

山口県防府市鑑紡町4番1号 カネボウ合
繊株式会社内

(74) 代理人 100104662

弁理士 村上 智可

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】重量感と柔軟性の双方が要求される種々の物品の形成材料として使用することのできる、高比重で柔軟性があり、加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】スチレン系熱可塑性エラストマー2.5～15重量%と、平均粒子径1.3 μ mのタングステン粉末8.5～97.5重量%とを配合し、高速撹拌混攪付混合槽 (スーパーミキサー) で予備混合した後、スクリーン径が2.5mmの単軸押出機で熔融混練して得られた熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性エラストマー 2、5～15 重量％、タングステン粉末 85～97、5 重量％を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記熱可塑性エラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマーである請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記熱可塑性エラストマーが、ポリスチレン-ポリイソブレンブロック共重合体の水素添加物またはポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体の水素添加物またはポリスチレン-ポリイソブレンブロック共重合体のイソブレン部にブタジエンユニットを含むものの水素添加物またはこれらの混合物である請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 JIS K-7215 に規定された方法によって測定された表面硬度が 80 以下である請求項 1、2 または 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 比重が 8 以上である請求項 1、2、3 または 4 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、高比重で、柔軟性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 高分子材料は、金属材料に比べて加工が容易で耐蝕性に優れ、かつ軽量である上に比較的安価なこと、絶縁性が良好であること等の理由から、近年電気・電子部品、機械部品、精密部品、一般工業部品などの素材や構造材料として、多くの分野において幅広く用いられている。

【0003】 また、高分子材料は、切削加工や焼結工程等を必要とする金属材料に比べて加工性に優れており、特に、射出成形法を採用した場合には、複雑な形状の成形品が一工程で成形できるという利点がある。

【0004】 ところで、自動車等のホイールバランスを調整するためにホイールに装着されるバランスウエイトは、ホイールの外観を損なわないように極力小さい方がよく、ホイールのリム径に合わせるができるように容易に変形することが望ましい等の理由で、従来から、高比重で、柔軟性を備えた金属材料である鉛がバランスウエイトの形成材料として使用されてきた。

【0005】 しかしながら、鉛には毒性があり、しかも、皮膚から人間の体内に侵入した鉛は骨に沈着すると極めて排出されにくく、人間の体内に蓄積されることとなる。そして、万一人間の体内に鉛が蓄積されると、鉛中毒を起こす可能性も皆無ではないので、上述したようなホイールのバランスウエイト等についても、鉛以外の材料によって形成することが望まれているが、鉛のように高比重で適度な柔軟性を備えた材料は存在していないのが現状である。

【0006】 そこで、この発明の課題は、高分子材料である熱可塑性樹脂を使用することで、上述したバランスウエイト等のように、重量感と柔軟性の双方が要求される種々の物品の形成材料として使用することのできる、鉛に匹敵する高比重でありながら、しかも高度の柔軟性があり、加工性に極めて優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段及びその効果】 上記の課題を解決するため、この発明は、熱可塑性エラストマー 2、5～15 重量％と、タングステン粉末 85～97、5 重量％とをブレンドすることにより、高比重で柔軟性があり、加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0008】 本発明に用いられる熱可塑性エラストマーは、分子中に弾性を持つゴム成分（ソフトセグメント）と、塑性変形を防止するための分子拘束成分（ハードセグメント）との両成分を持っており、ソフトセグメントの分子運動が局所的にハードセグメントによって拘束されているため、常温ではゴム弾性体としての挙動をとるが、温度上昇によって塑性変形をする高分子材料のことである。高温で可塑化して成形が可能となり、常温下ではその形状を保ち、かつ容易に変形することが求められるためである。

【0009】 具体的には、ハードセグメントがポリスチレン、ソフトセグメントが（水添）ポリブタジエンや（水添）ポリイソブレンであるスチレン系熱可塑性エラストマー、ハードセグメントがポリエチレンやポリプロピレン、ソフトセグメントがエチレン・プロピレン・ジエン共重合体（EPDM）やブチルゴムであるオレフィン系熱可塑性エラストマー、ハードセグメントがポリエステル、ソフトセグメントがポリエーテルや脂肪族ポリエステルであるポリエステル系熱可塑性エラストマー、ハードセグメントがウレタン構造、ソフトセグメントがポリエーテルやポリエステルであるウレタン系熱可塑性エラストマー、ハードセグメントがポリアミド、ソフトセグメントがポリエーテルやポリエステルであるポリアミド系熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0010】 また、ハードセグメントがシンジオタクチック 1、2-ポリブタジエン、ソフトセグメントが非結晶ポリブタジエンである 1、2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、ハードセグメントがトランス 1，4-ポリイソブレン、ソフトセグメントが非結晶ポリイソブレンであるトランス 1，4-ポリイソブレン系熱可塑性エラストマー、ハードセグメントが金属カルボキシレートイオンクラスター、ソフトセグメントが非結晶ポリエチレンであるアイオノマー、ハードセグメントが結晶ポリエチレン、ソフトセグメントがエチレン-エチルアクリレート共重合体またはエチレン-酢酸ビニル共重合体である PE/EEA、EVA 系熱可塑性エラストマー

一、ハードセグメントがフッ素系樹脂、ソフトセグメントがフッ素系ゴムであるフッ素系熱可塑性エラストマー等を使用することも可能である。

【0011】また、使用する熱可塑性エラストマーは、屋外での使用を考慮すると、耐候性、耐老化性に優れている必要があり、例えば、100℃程度まで上昇する自動車のホイールに装着されるバランスウェイトとして使用されるような場合には、100℃程度の温度で溶融しないような耐熱性がさらに要求されることになる。こういった要求を満足するためには、使用する熱可塑性エラストマーが二重結合を持たず、加水分解等を起こさないものであることが望ましく、具体的には、中間のソフトセグメントを構成するポリイソブレン部分やポリブタジエン部分を、水素添加して飽和したスチレン系熱可塑性エラストマーの水素添加物（SEPS、SEBS）等が適している。なお、中間のイソブレン部分にブタジエンのユニットを含むスチレン系熱可塑性エラストマーの水素添加物を用いることも可能であり、SEPS、SEBS等、種類の異なる2種類以上のスチレン系熱可塑性エラストマーの水素添加物を混合したものであってもよい。

【0012】例えば、上述したSEPSの場合、スチレンの含量、イソブレンの分子量、分子量分布等によって物性が変化する。即ち、スチレン含量が増えるほど硬くなり、イソブレンの分子量が大きくなるほど強度が大きくなる。また、分子量分布がシャープになるほど成形性が低下し、特に、イソブレンの分子量が大きく、その分子量分布がシャープであると、成形が極めて困難となる。スチレンの含量については10～65％程度のものが一般的に知られているが、本発明で使用するSEPSとして適しているのは、スチレン含量が13～30％、好ましくは13～20％程度のものである。また、SEPS自身の成形性については、230℃、2.16kgの条件でのMFRが0.05g/10分以上、好ましくは0.5g/10分以上、さらに好ましくは1g/10分以上のものであるのがよい。これは、タングステン粉末をブレンドすることにより、熱可塑性エラストマー単独の場合に比べて成形性が低下するからである。

【0013】こういったスチレン系熱可塑性エラストマーは、アルキルリチウム等の一官能性開始剤を用いて、スチレンーイソブレンーすチレン、スチレンーブタジエンーすチレンの順序でリビング重合してブロック共重合体を製造（一官能性開始剤による三段階重合）し、水素添加する方法や、同様の開始剤を用いて同様にリビング重合した後、ジハロゲン化アルキルでカップリングして、ブロック共重合体を製造（二段階重合カップリング法）し、水素添加する方法等によって製造することができる。なお、本発明で使用する熱可塑性エラストマーはペレット状でもパウダー状でもよい。

【0014】本発明に使用するタングステンは、熱可塑

性エラストマーと均一にブレンドする必要があることから、粉末状であることが望ましく、その粒子径は好ましくは300μm以下、より好ましくは2～100μm、さらに好ましくは3～30μm、特に好ましくは3～27μmである。タングステン粉末の粒子径が大きくなると、射出成形法等を採用して成形する場合に、熱可塑性樹脂組成物が企型のゲートを通しにくくなり、成形性が低下するからである。また、粒子径が極端に小さくなると、タングステン粉末の表面積が大きくなり、所定量の熱可塑性エラストマーによってタングステン粉末の表面を完全に覆うことができなくなるからである。なお、粒子径が小さいものと大きいものとを併用すると、樹脂組成物の流動性が向上し、成形性が良好となるため好ましく、例えば、5μm以下のものと、27μm以上のものを用いることが好ましい。

【0015】また、本発明で使用するタングステン粉末は、樹脂との親和性を高める場合には、カップリング処理をして用いることが好ましい。カップリング剤としては、チタネート系、アルミニウム系、シラン系等が用いられるが、本発明においては、シラン系が最も親和性改善効果が高い。

【0016】本発明に用いる熱可塑性エラストマーの配合量は、2.5重量％以上であることが肝要である。熱可塑性エラストマーの配合量が2.5重量％未満であれば、樹脂の形成が困難となる。また、仮に成形できるとしても成形性が悪いものとなるからである。

【0017】なお、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、JIS K-7215（試験機タイプD）に規定された方法によって測定された表面硬度が80以下であることが好ましく、さらに好ましくは60以下である。

【0018】また、本発明に用いるタングステン粉末の配合量は、8.5重量％以上であることが肝要である。タングステン粉末の配合量が8.5重量％未満の場合、比重が4.5未満となって十分な比重を確保することができないからである。

【0019】従って、高比重、柔軟性及び加工性（成形性）の全てを満足させるためには、使用する熱可塑性エラストマーの配合量及びタングステン粉末の配合量は、それぞれ2.5～15重量％、8.5～97.5重量％となる。

【0020】なお、ホイールのバランスウェイトやスポーツ用具等として使用する場合は、比重が好ましくは8以上、さらに好ましくは9以上、特に好ましくは10以上であり、この比重を確保するためのタングステン粉末の配合量は、それぞれ9.3.5重量％以上、94.5重量％以上、95.5重量％以上である。一方、これらの用途に用いる場合に要求される柔軟性（手で容易に曲げることができる程度）を確保するために必要なスチレン系熱可塑性エラストマーの配合量は、2.5重量％以上、好ましくは3.0重量％以上、さらに好ましくは

4. 0重量%以上である。従って、こういったバランスウエイト等の用途に使用する場合は、結局、スチレン系熱可塑性エラストマーの配合量が2.5~6.5重量%、タングステン粉末の配合量が93.5~97.5重量%の範囲内にそれぞれ入るように設定しておく必要がある。

【0021】なお、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じてゴムや低分子量成分の他、通常の添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、結晶化促進剤、カップリング剤、骨材、添加剤添着液、顔料、染料、軟化剤、老化防止剤、架橋剤等を添加することができる。

【0022】前記架橋剤は、必要に応じて熱可塑性エラストマーを架橋するために使用するものであり、熱可塑性エラストマー間の結びつきを強化し、こすれや破壊に対して架橋剤のものより抵抗力を高める働きをする。架橋剤としては、例えば、2,5-ジメチル-2,5-*t*-ブチルパーオキシル-ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-*m*-ジイソプロピルベンゼン、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシクメン等の有機過酸化物を使用することができる。

【0023】本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、単軸または2軸押出機を用いて、タングステン粉末と熱可塑性エラストマーとを熔融混練する方法等、公知の種々の方法を採用することができる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法についても、特に限定されるものではなく、例えば、射出成形法、圧縮成形法等、公知の種々の方法を採用することができる。

【0024】以上のように、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形しやすく、常温において柔軟性を有する熱可塑性エラストマーと高比重のタングステン粉末とをブレンドする構成を採用したため、鉛と同等もしくはそれ以上の高比重でありながら、しかも適度な柔軟性が確保されることになり、特に、毒性のある鉛製のバランスウエイトの代替物として使用することができるほか、種々のスポーツ用具、電気・電子部品、機械部品等、様々な用途に使用することができる。

【0025】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性エラストマーを使用していることから、射出成形法や圧縮成形法等の種々の成形法を採用することができる。成形性、加工性に極めて優れていると共に、使用済みの同材料を熔融、成形することにより再生するといったリサイクルが可能であるという利点がある。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、

本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例に先立って、タングステン粉末のシラン系カップリング処理方法について説明する。

【0027】(シラン系カップリング処理方法) シラン系カップリング剤として、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(SH6020、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)を使用した。高速攪拌翼付き混合槽(スーパーミキサー)で攪拌中のタングステン粉末へ、シラン系カップリング剤を0.3重量%滴下し、槽内温度が120℃になるまで攪拌を続けた。その後冷却し、シラン系カップリング処理済みタングステン粉末として使用した。

【0028】(実施例1)表1に示すように、スチレン系熱可塑性エラストマーの水素添加物(セプトン2063(クラレ製)、スチレン含有量が1.3重量%のSEPS、比重:0.89、JISA硬度36、数平均分子量は $1.56E+5$ 及び $4.08E+4$ の2ピーク)3.0重量%、事前にシラン系カップリング処理を行った平均粒子径13 μ mのタングステン粉末(東京タングステン製)97重量%を配合し、高速攪拌翼付き混合槽(スーパーミキサー)で予備混合した後、スクリュウ径が25mmの単軸押出機で熔融混練してペレットを得た。このペレットを減圧下で加熱(80℃)乾燥し、射出成形機によって、長さ100mm、幅25mm、厚み2.0mmの成形品を得た。なお、射出成形機の温度は240℃、金型温度は60℃とした。また、本樹脂の230℃、荷重2.16kgでのメルトフローレート(MFR)は、2.2g/10分であった。

【0029】(実施例2)表1に示すように、スチレン系熱可塑性エラストマーの水素添加物(セプトン4033(クラレ製)、スチレン含有量が3.0重量%のSEPS、比重:0.92、JISA硬度76、数平均分子量 $8.79E+4$)4.5重量%、事前にシラン系カップリング処理を行った平均粒子径13 μ mのタングステン粉末(東京タングステン製)95.5重量%を配合し、射出成形温度を280℃とする他は、実施例1と同様の方法により、同一サイズの成形品を得た。なお、本樹脂の230℃、荷重2.16kgでのMFRは0g/10分であった。

【0030】(実施例3)表1に示すように、スチレン系熱可塑性エラストマーの水素添加物(セプトン2063(クラレ製))14.0重量%、事前にシラン系カップリング処理を行った平均粒子径5 μ mのタングステン粉末(東京タングステン製)86.0重量%を配合し、実施例1と同様の方法により、同一サイズの成形品を得た。

【0031】(実施例4)表1に示すように、熱可塑性エラストマーとしてセプトン4033を使用すると共に平均粒子径が3 μ mのタングステン粉末を使用し、射出成形温度を260℃とする他は、実施例3と同様の方法

により、同一サイズの成形品を得た。

【0032】（実施例5）タングステン粉末として、平均粒子径5 μ mと27 μ mのものを、6：1の割合に混合したものを用いる他は、実施例1と同様の方法により、同一サイズの成形品を得た。

【0033】（比較例1）表1に示すように、スチレン系熱可塑性エラストマーの水素添加物（セプトン2063（クラレ製））2.0重量%、事前にシラン系カップリング処理を行った平均粒子径13 μ mのタングステン粉末（東京タングステン製）98.0重量%を配合し、10
実施例1と同様に、予備混合した後に、単軸押出機で熔融混練しようとしたが、押出機の負荷が大きく、ペレットを採取することができなかった。

【0034】（比較例2）表1に示すように、スチレン系熱可塑性エラストマーの水素添加物（セプトン2063（クラレ製））18.0重量%、事前にシラン系カップリング処理を行った平均粒子径5 μ mのタングステン

粉末（東京タングステン製）82.0重量%を配合し、実施例1と同様の方法により同一サイズの成形品を得た。

【0035】（比較例3）表1に示すように、熱可塑性エラストマーとしてセプトン4033を使用し、射出成形温度を260℃とする他は、比較例2と同様の方法により、同一サイズの成形品を得た。

【0036】（比較例4）表1に示すように、ナイロン6（MC102 カネボウ含繊（株）製）5.7重量%、事前にシラン系カップリング処理を行った平均粒子径13 μ mのタングステン粉末（東京タングステン製）94.3重量%を配合し、射出成形温度を260℃とする他は、実施例1と同様の方法により同一サイズの成形品を得た。

【0037】

【表1】

	組		成	
	樹脂成分		タングステン粉末	
	種類	配合量 [重量%]	平均粒子径 [μ m]	配合量 [重量%]
実施例1	熱可塑性エラストマー (セプトン2063)	3.0	13	97.0
実施例2	熱可塑性エラストマー (セプトン4033)	4.5	13	95.5
実施例3	熱可塑性エラストマー (セプトン2063)	14.0	5	86.0
実施例4	熱可塑性エラストマー (セプトン4033)	14.0	3	86.0
実施例5	熱可塑性エラストマー (セプトン2063)	3.0	5	58.2
			27	38.8
比較例1	熱可塑性エラストマー (セプトン2063)	2.0	13	98.0
比較例2	熱可塑性エラストマー (セプトン2063)	18.0	5	82.0
比較例3	熱可塑性エラストマー (セプトン4033)	18.0	5	82.0
比較例4	熱可塑性プラスチック (ナイロン6)	5.7	13	94.3

【0038】上述した実施例1～4及び比較例1～4の各成形品について、それぞれ比重及び表面硬度を測定し、その結果を表2に示した。なお、比重はJIS K-7112、表面硬度はJIS K-7215（デュロメータ硬さを測定する試験機のタイプ D）にそれぞれ

規定する方法に基づいて測定した。

【0039】

【表2】

	物 性	
	比重	表面硬度
実施例 1	11.9	25
実施例 2	9.9	55
実施例 3	5.0	8
実施例 4	5.1	40
実施例 5	11.9	25
比較例 1	-	-
比較例 2	4.0	5
比較例 3	4.2	40
比較例 4	10.1	90

【0040】表1及び表2に示すように、熱可塑性エラストマーの配合量が2.5～15重量%、タングステン粉末の配合量が85～97.5重量%の範囲内にある実施例1～5は、比重が大きい(4.5以上)にも拘わらず十分な柔軟性(表面硬度が60以下)を備えているの

フロントページの続き

(72) 発明者 春山 和夫
山口県防府市錦紡町4番1号 カネボウ合
機株式会社内

に対して、熱可塑性エラストマーの配合量が18.0重量%、タングステン粉末の配合量が82.0重量%と、上述した範囲外にある比較例2、3については、4.5以上の十分な比重を確保することができないことが分かる。また、熱可塑性エラストマーの代わりにナイロン6を使用した比較例4は、比重は十分である一方、硬度が高すぎるという問題を有していた。

【0041】さらに、熱可塑性エラストマーとしてセプトン2063を使用した実施例1、3では、表面硬度が25以下となり、優れた柔軟性が得られることが分かる。従って、優れた柔軟性を要求される場合は、セプトン4033を使用するよりもセプトン2063を使用するほうが望ましい。即ち、元々の熱可塑性エラストマーが柔軟なものを使用するのが望ましい。

【0042】また、タングステン粉末として、粒子径が小さいものと大きいものとを併用した実施例5は、物性面において実施例1と同等であったが、樹脂の流動性が優れているため、成形性が良いという利点を有していた。

(72) 発明者 榎 俊明
兵庫県加古川市尾上町菰田1319番地の2
(72) 発明者 溝口 哲朗
兵庫県西宮市建石町5丁目11番地の406
Fターム(参考) 4J002 BP011 DA116 FB096 FD016

Japanese Laid-Open Patent Publication No.P2000-290466A

Application No. 11-95712

Date of Application: April 2, 1999

Applicant : KANEBO GOHSEN LIMITED

SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD

Inventor :Tetsuo NISHIKAWA

Kazuo HARUTA

Toshiaki SAKAKI

Tetsuo MIZOGUCHI

【Title of the Invention】 Thermoplastic resin composition

【Claims】

1. A thermoplastic resin composition comprising 2.5 to 15 percentage by weight (wt%) of a thermoplastic elastomer and 85 to 97.5 wt% of tungsten powder.
2. The thermoplastic resin composition of claim 1, wherein the thermoplastic elastomer is a styrene-based thermoplastic elastomer.
3. The thermoplastic resin composition of claim 2, wherein the thermoplastic elastomer is a hydrogenated polystyrene-polyisoprene block copolymer, a hydrogenated polystyrene-polybutadiene block copolymer or a hydrogenated polystyrene-polyisoprene block copolymer containing a butadiene unit in its isoprene moiety.
4. The thermoplastic resin composition of claim 1, 2 or 3, wherein a surface hardness of the thermoplastic resin composition is 80 or less, when measured by a method defined in JIS K-7215.
5. The thermoplastic resin composition of claim 1, 2, 3 or 4, wherein a

specific gravity of the rmoplastic resin composition is 8 or more.

【Detailed Description of the Invention】

【0001】

【Field of the Invention】

The present invention relates to a thermoplastic resin composition having a high specific gravity and an excellent flexibility.

【0002】

【Prior Art and Problems to be Solved by the Invention】

Polymer materials are easy to process and excellent in corrosion resistance, compared with metallic materials. In addition, polymer materials are light and comparatively inexpensive, and have excellent insulation properties, so that they recently have been used widely in many fields as raw materials or structural materials for electrical and electronic parts, machine parts, precision parts, general industrial parts and the like.

【0003】

Moreover, polymer materials are excellent in processability, compared with metallic materials that require a cutting process, a sintering process or the like. In particular, when molded by injection molding, articles having a complex shape advantageously can be molded by only one process.

【0004】

Regarding a balance weight mounted on a wheel in order to adjust a wheel balance of an automobile or the like, it is preferable that the balance weight is as small as possible so as not to spoil the appearance of the wheel. It is also desirable that the balance weight is easy to shape so as to fit the rim diameter of the wheel. For these reasons, conventionally, lead, which is a metallic material having a high specific gravity and an excellent flexibility, has been used as a material for forming the balance weight.

【0005】

However, lead is toxic, and moreover, lead that has entered a human body from the skin and deposited in bones is very difficult to discharge and

accumulates in the body. If lead is accumulated in a human body, lead poisoning may occur. Therefore, it is preferable to use a material other than lead to form the balance weight for a wheel as described above. However, at present, there is no such material having a high specific gravity and an appropriate flexibility as lead.

[0006]

Therefore, it is an object of the present invention to provide a thermoplastic resin composition that is highly flexible and excellent in processability while having a specific gravity as high as lead and that can be used as a material for forming various kinds of articles requiring both massiveness and flexibility such as a balance weight as described above by using a thermoplastic resin, which is a polymer material.

[0007]

[Means for Solving the Problems and effect of the Invention]

To solve the above mentioned problems, the present invention provides a thermoplastic resin composition having a high specific gravity, flexibility and an excellent processability by blending 2.5 to 15 percentage by weight (wt%) of thermoplastic elastomer and 85 to 97.5 wt% of tungsten powder.

[0008]

The thermoplastic elastomer used in the present invention contains a rubber component having elasticity (soft segment) and a molecule-constraining component for preventing plastic deformation (hard segment) in its molecules. The thermoplastic elastomer is a polymer material that behaves like rubber at room temperature, because the molecular motion of the soft segment is locally constrained by the hard segment but that is plastically deformed by an increase in temperature. The thermoplastic elastomer is plasticized at a high temperature and becomes moldable, whereas at room temperature, the thermoplastic elastomer retains its shape and can be deformed easily.

[0009]

More specifically, examples of the thermoplastic elastomer include a

styrene-based thermoplastic elastomer containing polystyrene as the hard segment and (hydrogenated) polybutadiene or (hydrogenated) polyisoprene as the soft segment; an olefin-based thermoplastic elastomer containing polyethylene or polypropylene as the hard segment and ethylene-propylene-diene copolymer (EPDM) or isobutylene-isoprene rubber as the soft segment; a polyester-based thermoplastic elastomer containing polyester as the hard segment and polyether or aliphatic polyester as the soft segment; an urethane-based thermoplastic elastomer containing a urethane bonding as the hard segment and polyether or polyester as the soft segment; and a polyamide-based thermoplastic elastomer containing polyamide as the hard segment and polyether or polyester as the soft segment.

【0010】

It is also possible to use a 1,2-polybutadiene-based thermoplastic elastomer containing syndiotactic 1,2-polybutadiene as the hard segment and amorphous polybutadiene as the soft segment; a trans 1,4-polyisoprene-based thermoplastic elastomer containing trans 1,4-polyisoprene as the hard segment and amorphous polyisoprene as the soft segment; ionomer containing metal carboxylate ion cluster as the hard segment and amorphous polyethylene as the soft segment; a PE/EEA, EVA-based thermoplastic elastomer containing crystalline polyethylene as the hard segment and ethylene-ethylacrylate copolymer or ethylene-vinyl acetate copolymer as the soft segment; and a fluorine-based thermoplastic elastomer containing fluoro-resin as the hard segment and fluorine-based rubber as the soft segment.

【0011】

The thermoplastic elastomer used in the invention has to be excellent in weather resistance and aging resistance, in view of its use outdoors. For example, if the thermoplastic elastomer is used as a material for a balance weight mounted on a wheel of an automobile whose temperature rises to about 100°C, the thermoplastic elastomer is further required to be heat resistant so as not to be molten at about 100°C. In order to satisfy these requirements, it is desirable that the thermoplastic

elastomer does not have a double bond and is not hydrolyzed. More specifically, a hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomer which is produced by hydrogenating the polyisoprene moiety or the polybutadiene moiety constituting the intermediate soft segment of the styrene-based thermoplastic elastomer (SEPS and SEBS respectively) is suitable. Alternatively, it is also possible to use a hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomer containing a unit of butadiene in the intermediate isoprene moiety. It is possible to use two or more different kinds of hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomers in combination, such as SEPS and SEBS.

【0012】

For example, in the case of the above-described SEPS, the physical properties may change, depending on the styrene content, the molecular weight of isoprene, the molecular weight distribution or the like. More specifically, the SEPS becomes hard as the styrene content is increased, and its strength is increased as the molecular weight of isoprene is increased. The moldability of the SEPS is reduced as its molecular weight distribution becomes sharp. In particular, when the molecular weight of isoprene is large and its molecular weight distribution is sharp, molding of the SEPS is extremely difficult. Regarding the styrene content, about 10 to 65% is generally used. However, for the SEPS used in the present invention, a suitable styrene content is 13 to 30%, preferably about 13 to 20%. Moreover, regarding the moldability of the SEPS, it is preferable that the MFR of the SEPS is 0.05 g/10 min. or more, more preferably 0.5 g/10 min or more, and even more preferably 1 g/10 min or more at 230°C and 2.16 kg. This is because by blending tungsten powder, the moldability is reduced, compared with using a thermoplastic elastomer alone.

【0013】

The styrene-based thermoplastic elastomer as described above is prepared by, for example, the following methods: preparing a block copolymer by living polymerization of styrene, isoprene and styrene or styrene, butadiene and styrene in this order using a monofunctional initiator

such as alkyl lithium (three-step polymerization with a monofunctional initiator) and then performing hydrogenation; or preparing a block copolymer by living polymerization with the same monofunctional initiator in the same manner and coupling with alkyl dihalide (two-step polymerization by coupling), and then performing hydrogenation. The thermoplastic elastomer used in the present invention can be in the form of pellets or powder.

【0014】

It is desirable that the tungsten used in the present invention is in the form of powder, because it is required to be blended uniformly with the thermoplastic elastomer. The particle diameter of the tungsten powder is preferably 300 μm or less, more preferably 2 to 100 μm , even more preferably 3 to 30 μm and most preferably 3 to 27 μm . This is because, if the average particle diameter of the tungsten powder is large, the thermoplastic resin composition is difficult to pass through a mold gate and therefore the moldability is reduced when being molded by injection molding. On the other hand, if the particle diameter of the tungsten powder is too small, the surface area of the tungsten powder is so large that a predetermined amount of thermoplastic elastomer cannot cover the surface of the tungsten powder completely. It is preferable to use tungsten powders of a small particle diameter and a large average particle diameter in combination, because the flowability of the thermoplastic resin composition is improved and the moldability becomes good. For example, it is preferable to use tungsten powders having particle diameter of 5 μm or less and diameter of 27 μm or more.

【0015】

It is also preferable to subject the tungsten powder used in the present invention to a coupling treatment in order to increase its affinity with the resin. Titanate-based, aluminum-based, silane-based coupling agents or the like can be preferably used. In particular, a silane-based coupling agent is preferably used in the present invention, because it improves affinity to the highest extent.

【0016】

It is necessary that the content of the thermoplastic elastomer is 2.5 wt% or more. If the thermoplastic elastomer content in the composition is less than 2.5 wt%, formation of the resin composition is difficult. Even if it can be formed, the moldability of the resin composition is poor.

【0017】

It is preferable that the thermoplastic resin composition of the present invention has a surface hardness of 80 or less, more preferably 60 or less, when measured by the method defined in JIS K-7215 (testing machine type D).

【0018】

It is also necessary that the content of the tungsten powder of 85 wt% or more is necessary. This is because if the content of tungsten powder is less than 85 wt%, the specific gravity of the composition is less than 4.5, which is not sufficient.

【0019】

Therefore, in order to satisfy all of the high specific gravity, a flexibility and a processability (moldability), the contents of the thermoplastic elastomer and the tungsten powder are 2.5 to 15 wt% and 85 to 97.5 wt% respectively.

【0020】

If the thermoplastic resin composition of the present invention is used as a balance weight of a wheel, sports goods or the like, the specific gravity of the thermoplastic resin composition is preferably 8 or more, more preferably 9 or more and even more preferably 10 or more. In order to ensure the above specific gravities, the blending amounts of the tungsten powder are 93.5 wt% or more, 94.5 wt% or more and 95.5 wt% or more respectively. On the other hand, the blending amount of the thermoplastic elastomer necessary to ensure the flexibility required for these applications (as flexible as to be easily bent by hand) is 2.5 wt% or more, preferably 3.0 wt% or more, and even more preferably 4.0 wt%. Therefore, in these applications such as the balance weight, it is necessary to set the blending

amount of the thermoplastic elastomer within the range of 2.5 to 6.5 wt% and the blending amount of the tungsten powder within the range of 93.5 to 97.5 wt%.

【0021】

Furthermore, it is also possible to add to the thermoplastic resin composition of the present invention conventional additives such as antioxidants, thermal stabilizers, ultraviolet absorbers, antistatic agents, crystallization accelerators, coupling agents, lubricants, additive stickers, pigments, dyes, softening agents, anti-aging, crosslinking agents or the like as well as rubber or low molecular weight components, if necessary, within a range that does not inhibit the effect of the present invention.

【0022】

The crosslinking agents are used to crosslink the thermoplastic elastomers, if necessary. The crosslinking agents serve to strengthen the binding among the thermoplastic elastomers and improve resistance against abrasion or damage to a higher extent than compositions with uncrosslinked elastomer. Examples of crosslinking agents include organic peroxides such as 2,5-dimethyl-2,5-t-butylperoxyl-3-hexyne, 2,5-dimethyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane, di(t-butylperoxy)-m-diisopropylbenzene, di-t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, t-butyl peroxy cumene or the like.

【0023】

The thermoplastic resin composition of the present invention can be manufactured by various kinds of well-known methods such as melt kneading using a single or a double screw extruder, but not limited to those methods. In addition, various kinds of molding processes of the thermoplastic resin composition of the present invention can be employed, such as injection molding and compression molding, but not limited to these processes.

【0024】

Since the thermoplastic resin composition of the present invention is constituted to blend the thermoplastic elastomer having a good

moldability and a flexibility at room temperature and the tungsten powder having a high specific gravity, the thermoplastic resin composition of the present invention has an appropriate flexibility while having a specific gravity as high as or higher than that of lead. In particular, the thermoplastic resin composition of the present invention can be used as a substitute for a balance weight made of toxic lead, and can also be used for various applications such as sports goods, electrical and electronic parts, machine parts and the like.

【0025】

The thermoplastic resin composition of the present invention has excellent moldability and processability because of the use of the thermoplastic elastomer, and it is possible to use various kinds of molding processes including injection molding and compression molding. Furthermore, the used thermoplastic resin composition of the present invention can be recycled by being collected, molten and molded.

【0026】

【Examples】

Hereinafter, the present invention will be described by way of examples. However, the present invention is not limited to these examples. Before referring to the examples, a method for treating tungsten powder with a silane-based coupling agent will be described.

【0027】

(Silane-based coupling method) As the silane-based coupling agent, γ -(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxy silane (SH6020, manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.) was used. First, 0.3 wt% of the silane-based coupling agent was dropped into tungsten powder being stirred in a mixer with a high speed stirring blade (super mixer) and the mixture was continuously stirred until the temperature in the mixer reached 120°C. Thereafter, the mixture was cooled and used as a tungsten powder treated with silane-based coupling agent.

【0028】

(Example 1)

As shown in Table 1, 3.0 wt% of a hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomer (SEPTON 2063 (manufactured by Kuraray Co., Ltd.), which is a SEPS having a styrene content of 13 wt%, a specific gravity of 0.89, a JIS A hardness of 36, a number-average molecular weight of 1.56×10^5 and 4.08×10^4 at two peaks) and 97 wt% of tungsten powder having an average particle diameter of 13 μm (manufactured by Tokyo Tungsten Co., Ltd.) that had been subjected to a coupling treatment were blended and premixed by a mixer with a high speed stirring blade (super mixer). Then, melt-kneading was performed with a single screw extruder having a screw diameter of 25 mm and pellets were obtained. The pellets were heated (80°C) and dried under reduced pressure, and a molded article having a length of 100 mm, a width of 25 mm and a thickness of 2.0 mm was obtained by an injection molding machine. The temperature of the injection molding machine was 240°C and the temperature of the mold was 60°C. The melt flow rate (MFR) of the resin was 2.2 g/10 min. at 230°C and a load of 2.16 kg.

【0029】

(Example 2)

As shown in Table 1, a molded article of the same size was obtained by the same method as in Example 1 except that the pellets were obtained by blending 4.5 wt% of a hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomer (SEPTON 4033 (manufactured by Kuraray Co., Ltd.)), which is a SEPS having a styrene content of 30 wt%, a specific gravity of 0.92, a JIS A hardness of 76, a number-average molecular weight of 8.79×10^4) and 95.5 wt% of tungsten powder having an average particle diameter of 13 μm (manufactured by Tokyo Tungsten Co., Ltd.) that had been subjected to a coupling treatment and that the temperature for injection molding was 280°C. The MFR of the resin was 0 g/10 min at 230°C and a load of 2.16 kg.

【0030】

(Example 3)

As shown in Table 1, a molded article of the same size was obtained by the same method as in Example 1 except that 14.0 wt% of a hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomer (SEPTON 2063 (manufactured by

Kuraray Co., Ltd.)) and 86.0 wt% of tungsten powder having an average particle diameter of 5 μm (manufactured by Tokyo Tungsten Co., Ltd.) that had been subjected to a coupling treatment were blended.

【0031】

(Example 4)

As shown in Table 1, a molded article of the same size by the same method as in Example 3 was obtained except that SEPTON 4033 was used as the thermoplastic elastomer, tungsten powder having an average particle diameter of 3 μm was used and that the temperature for injection molding was 260°C.

【0032】

(Example 5)

A molded article of the same size was obtained by the same method as in Example 1 except that a mixture obtained by blending tungsten powders having an average particle diameter of 5 μm and 27 μm in a blending ratio of 6:4 was used as the tungsten powder.

【0033】

(Comparative Example 1)

As shown in Table 1, 2.0 wt% of a hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomer (SEPTON 2063 (manufactured by Kuraray Co., Ltd.)) and 98.0 wt% of tungsten powder having an average particle diameter of 13 μm (manufactured by Tokyo Tungsten Co., Ltd.) that had been subjected to a coupling treatment were blended and premixed in the same manner as in Example 1, and then it was attempted to perform melt-kneading with a single screw extruder. However, the load to the extruder was so large that pellets could not be obtained.

【0034】

(Comparative Example 2)

As shown in Table 1, a molded article of the same size was obtained by the same method as in Example 1 except that 18.0 wt% of a hydrogenated styrene-based thermoplastic elastomer (SEPTON 2063 (manufactured by Kuraray Co., Ltd.)) and 82.0 wt% of tungsten powder having an average

particle diameter of 5 μm (manufactured by Tokyo Tungsten Co., Ltd.) that had been subjected to a coupling treatment were blended.

【0035】

(Comparative Example 3)

As shown in Table 1, a molded article of the same size was obtained by the same method as in Comparative Example 2 except that SEPTON 4033 was used as the thermoplastic elastomer and that the temperature for injection molding was 260°C.

【0036】

(Comparative Example 4)

As shown in Table 1, a molded article of the same size was obtained by the same method as in Example 1 except that 5.7 wt% of Nylon 6 (MC 102 manufactured by Kanebo Gohsen, Ltd.) and 94.3 wt% of tungsten powder having an average particle diameter of 13 μm (manufactured by Tokyo Tungsten Co., Ltd.) that had been subjected to a coupling treatment were blended and that the temperature for injection molding was 260°C.

【0037】

【Table 1】

	Composition			
	Resin component		Tungsten powder	
	type	Blending amount (wt%)	average particle diameter (μm)	blending amount (wt%)
Ex. 1	Thermoplastic elastomer (SEPTON 2063)	3.0	13	97.0
Ex. 2	Thermoplastic elastomer (SEPTON 4033)	4.5	13	95.5
Ex. 3	Thermoplastic elastomer (SEPTON 2063)	14.0	5	86.0
Ex. 4	Thermoplastic elastomer (SEPTON 4033)	14.0	3	86.0
Ex. 5	Thermoplastic elastomer (SEPTON 2063)	3.0	5	58.2
			27	38.8
Com. Ex. 1	Thermoplastic elastomer (SEPTON 2063)	2.0	13	98.0
Com. Ex. 2	Thermoplastic elastomer (SEPTON 2063)	18.0	5	82.0
Com. Ex. 3	Thermoplastic elastomer (SEPTON 4033)	18.0	5	82.0
Com. Ex. 4	Thermoplastic plastic (Nylon 6)	5.7	13	94.3

【0038】

The specific gravity and the surface hardness of the molded articles of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 4 were measured, and the results are shown in Table 2. The measurement of the specific gravity and of the surface hardness was conducted by the method defined in JIS K-7112 and JIS K-7215 (type D of testing machine measuring durometer hardness), respectively.

【0039】

【Table 2】

	Physical properties	
	Specific gravity	Surface hardness
Ex. 1	11.9	25
Ex. 2	9.9	55
Ex. 3	5.0	8
Ex. 4	5.1	40
Ex. 5	11.9	25
Com. Ex. 1	-	-
Com. Ex. 2	4.0	5
Com. Ex. 3	4.2	40
Com. Ex. 4	10.1	90

【0040】

As shown in Tables 1 and 2, the molded articles of Examples 1 to 5 having a content of thermoplastic elastomer in the range of 2.5 to 15 wt% and a blending amount of tungsten powder in the range of 85 to 97.5 wt% have a sufficient flexibility (surface hardness of 60 or less) although having a large specific gravity (4.5 or more). On the other hand, in the molded articles of Comparative Examples 2 and 3 containing 18.0 wt% of thermoplastic elastomer and 82.0 wt% of tungsten powder, contents that are outside of the above ranges, a sufficient specific gravity cannot be provided. In the case of Comparative Example 4 where Nylon 6 was used instead of the thermoplastic elastomer, there is the problem that the hardness is too high although the specific gravity is sufficient.

【0041】

Furthermore, the molded articles of Examples 1 and 3 using SEPTON 2063 as the thermoplastic elastomer have a surface hardness of 25 or less and have an excellent flexibility. Therefore, when an excellent flexibility is required, it is preferable to use SEPTON 2063 than SEPTON 4033. That is, it is desirable to use more flexible thermoplastic elastomer.

【0042】

Regarding the tungsten powder, Example 5 containing tungsten powders of a small diameter and a large diameter in combination advantageously has good moldability because the flowability of the resin is excellent although it is equal to Example 1 in the physical properties.